

10/540826

PCT/JPO3/17056

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

26.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月27日

出願番号
Application Number: 特願2002-382007
[ST. 10/C]: [JP2002-382007]

出願人
Applicant(s):

株式会社カーボン・ナノテク・リサーチ・インスティテュー
ト
丸山 茂夫

REC'D 19 FEB 2004

WIPO

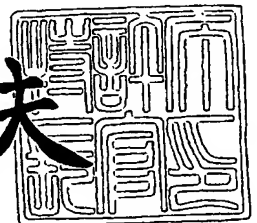
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



Best Available Copy

【書類名】 特許願

【整理番号】 ZP0130

【提出日】 平成14年12月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D01F 9/12

【発明者】

【住所又は居所】 東京都文京区本郷七丁目3番1号 東京大学工学部内

【氏名】 丸山 茂夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都文京区本郷七丁目3番1号 東京大学工学部内

【氏名】 千足 昇平

【特許出願人】

【識別番号】 502449716

【氏名又は名称】 株式会社アイ・エヌ・アール・アイ

【特許出願人】

【住所又は居所】 東京都文京区本郷七丁目3番1号

【氏名又は名称】 丸山 茂夫

【代理人】

【識別番号】 100112335

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤本 英介

【選任した代理人】

【識別番号】 100101144

【弁理士】

【氏名又は名称】 神田 正義

【選任した代理人】

【識別番号】 100101694

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮尾 明茂

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 077828

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 単層カーボンナノチューブの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 気相合成法によって単層カーボンナノチューブを合成する方法であって、真空または 500 Torr 以下の希ガス雰囲気中で 50～600℃の反応炉内予備加熱炉に、有機金属化合物からなる触媒を有機溶媒に溶解した溶液を、不活性ガスにより加圧して細孔ノズルより噴射し、予備加熱され気化した有機溶媒と有機金属化合物混合ガスが、この予備加熱炉に隣接した、真空または 500 Torr 以下の希ガス雰囲気中で 550～1000℃に熱せられた主加熱炉内で熱分解され、主加熱炉の下流側に設けたアニーリング領域でグラフェンシートで成長を行う単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 2】 上記有機溶媒が、アルコール類である請求項 1 記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 3】 上記アルコール類が、エタノールである請求項 2 記載の単層カーボンナノチューブ製造方法。

【請求項 4】 上記有機金属化合物が、メタロセンである請求項 1 ないし 3 記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 5】 上記メタロセンが、フェロセンである請求項 4 記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 6】 有機溶媒に溶解した有機金属化合物の濃度が、0.01～1 質量%である請求項 1 ないし 5 記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 7】 不活性ガスによる噴射ノズルでの背圧が、100～1000 Torr である請求項 1 ないし 6 記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 8】 反応炉内の予備加熱炉の温度が、100～400℃である請求項 1 ないし 7 記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 9】 反応炉内の主加熱炉の温度が、700～1000℃である請求項 1 ないし 8 記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 10】 反応炉内の主加熱炉の下流側アニーリング領域の温度が、主加熱炉の温度より低い単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 1 1】 上記細孔ノズルの口径が、0.01～1mmである請求項 1 ないし 1 0 記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 1 2】 上記不活性ガスが、アルゴンまたはヘリウムである請求項 1 ないし 1 1 記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 1 3】 上記不活性ガスに水素ガスを 5 質量%以下混合した請求項 1 ないし 1 1 記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 1 4】 反応炉アニーリング部分の下流に、カーボンナノチューブを捕集する膜フィルターを取り付けた請求項 1 ないし 1 3 記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、グラフェンシート一層からなる単層カーボンナノチューブの製造方法に関し、特に有機溶媒に溶解した有機金属化合物を高温の反応炉内に噴霧することによって、高純度および高収率で単層カーボンナノチューブを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

カーボンナノチューブは、炭素原子が六角網目状に配列したグラフェンシートが筒状になっている、断面の直径が100nm以下の炭素クラスターである。特にグラフェンシートが一層の単層カーボンナノチューブ（以下SWNT）は電気的あるいは化学的特性が特異であることから機能材料として有用であることが数々報告されている。

【0003】

SWNTの製造方法としては、アーク放電法、レーザーアブレーション法、高周波プラズマ法、熱分解法が知られている。最近では、これらの製造方法において使用する触媒の種類、その担持法等種々に対して工夫が報告されている。

アーク放電によるSWNTの製造方法として、炭素源として炭化水素、キャリアガスにはヘリウムと水素の混合ガスを使用して、炭素電極と金属と炭素の混合

電極を用いる方法が開示されている（特許文献1）。

【0004】

ライス大学の研究者は、Smalley等の伝統的なレーザーパルス法で炭素を気化させ、コバルト等の金属触媒微粒子をレーザー焦点付近に浮遊させ、生じた遊離状態の炭素クラスターを1000～1400℃、100～800 Torrでアニーリングする方法を開示している（特許文献2）。

高周波プラズマ法として、無電極の高周波プラズマ中に炭化水素ガスと粉体状金属触媒を希ガス雰囲気中に吹き込む方法がある（特許文献3）。

陽極酸化膜上に鉄、コバルトなどの金属微粒子触媒を担持させ、マイクロ波グロー放電による低圧低電離ガスプラズマを発生させて、炭素と水素を反応させる方法が開示されている（特許文献4）。

【0005】

しかしながら、上記いずれの方法でも金属触媒を炭素源と反応場において、真空に近い状態の、実質空間にて接触反応させるため、炭素源と金属触媒の衝突は確率的であり、炭素源の量に対して比較的多量の金属触媒を必要とする。したがって、これらの触媒が不純物としてSWNT中に残留し、この金属除去の操作で反応性の高いSWNT表面に欠陥をつくる結果となる。

【0006】

【特許文献1】

特開平07-197325号公報

【特許文献2】

特表2001-520615号公報

【特許文献3】

特許第2737736号公報

【特許文献4】

特開平11-011917号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、化学熱分解による気相合成法によって、触媒金属などの不純物の少

ない高純度の単層カーボンナノチューブを高収率で製造する方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

化学熱分解法は、反応容器中に炭素源となる原料ガスをキャリアガスと共に導入し、同時に金属超微粒子触媒を導入して800～1200℃で反応を行いカーボンナノチューブを得る方法である。

図6は熱分解法に使用される従来の反応炉の概略を示す図である。この方法では触媒の金属微粒子を基板に乗せて反応炉内に収納し、反応温度に加熱したところへ原料ガスとキャリアガスを通して原料ガスを分解し、カーボンナノチューブを生成させ、これをフィルターで捕集する。

【0009】

図2は、本発明を実施するための装置の全体を示す図であり、図1は反応炉の概略を示す図である。

本発明は、熱分解によるカーボンナノチューブの気相合成法によって単層カーボンナノチューブを合成する方法であって、真空または500 Torr以下の希ガス雰囲気中で50～600℃に保たれた反応炉内予備加熱炉に、有機金属化合物からなる触媒を有機溶媒に溶解した溶液を、不活性ガスにより加圧して細孔ノズルより噴射する。予備加熱炉で気化した有機溶媒と有機金属化合物混合ガスが、この予備加熱炉に隣接した、真空または500 Torr以下の希ガス雰囲気中で50～1000℃に熱せられた主加熱炉内で熱分解され、主加熱炉の下流側に設けたアニーリング領域でグラフェンシートの成長を行う気相合成法によるグラフェンシートが一層の単層カーボンナノチューブを生成する方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明で有機金属化合物は、反応炉で分解して金属微粒子を生成し、触媒として作用するもので、このような化合物としてフェロセン、コバルトセン、ニッケルセン等のメタロセン、鉄ペンタカルボニル ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) が挙げられ、特に鉄化合物であるフェロセンが好ましい。

【0011】

有機溶媒は、有機金属化合物を溶解する溶剤であると同時にカーボンナノチューブの原料ともなるものである。有機溶媒としては、エタノール、メタノール、プロパノール等のアルコール類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル等のエーテル類やケトン類が挙げられる。

本発明では、有機金属化合物を有機溶媒に0.01～1質量%、好ましくは0.05～0.2質量%の濃度に溶解して使用する。0.01質量%未満では触媒としての効果が発揮されず、1質量%を超えると製品の単層カーボンナノチューブに触媒中の金属が多くなり、好ましくない。

【0012】

本発明で利用できる不活性ガスとしては、ヘリウムやアルゴン等の希ガス類がよく、反応炉に導入する不活性ガスには水素を5質量%以下含んでもよい。

図1に示す反応炉は予熱部、主加熱部及びアニーリング部からなる。予熱部の操作温度は50～600℃、好ましくは100～400℃、主加熱部では550～1000℃、好ましくは700～1000℃で有機金属化合物および有機溶媒（炭素原料）の熱分解を行う。アニーリング部は主加熱部より低い温度で主加熱部で炭素原料が分解して生成したカーボンナノチューブをアニーリングしてグラフェンシートを成長させる。

【0013】

この反応炉において、有機金属化合物の有機溶媒による溶液を噴霧するノズルは、口径が0.01～1mmであり、背圧100～1000 Torrで反応炉の予熱部へ溶液を微小液滴として噴霧する。噴霧前反応炉は、真空又は希ガスで1 Torr以下にしておく。噴霧された液滴は予熱部で加熱されて気化する。噴霧した液がすべて気化するので気化したガスは有機金属化合物と有機溶媒の混合比が一定に保たれる。気化したガスは主加熱部に入り、有機金属化合物は熱分解されて微小な金属粒子を生じ、これを触媒として炭素源である有機溶媒が分解して単層カーボンナノチューブを生成する。次にこれをアニーリング部でアニーリングしてグラフェンシートを成長させる。アニーリングによって成長したカーボンナノチューブを1～20 μ mの孔径を有する膜フィルターで捕集することによ

て高純度の単層カーボンナノチューブを高収率で得ることができる。

【0014】

【実施例】

以下、実施例、比較例により本発明を更に詳しく説明する。本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

実施例 1～3

図 1 に示す反応炉を用い、図 2 に示す製造プロセスにより製造した。

ロータリーポンプで真空状態にした直径 24 mm のガラス管を 2 つの炉で加熱する。予備加熱炉は長さ 20 cm、主加熱炉は長さ 30 cm である。予備加熱炉を 300℃、主加熱炉を 800℃、900℃、1000℃ に保った状態で、アルゴンガスによって背圧 500 Torr に加圧された 0.2 質量% フェロセンのエタノール溶液を 0.1 mm ϕ のノズルより、1 g/min の速度でガラス管内に噴射した。フェロセン-エタノール溶液は、予備加熱炉で気化し、ガス圧は約 200 Torr となった。この気化したガス混合物を主加熱炉で加熱するとフェロセン中の鉄が鉄クラスタを形成し、エタノールが分解して SWNT が生成した。これをアニーリング部で冷却した。アニーリング部は反応管を保温することなしに室温にさらした状態で、操作を行った。生成された SWNT は、アニーリング部の下流にある孔径 5 μ m のメンブレンフィルターで膜状にトラップした。各反応温度における SWNT の収率は、フェロセン-エタノール中の鉄と全炭素の質量に対して質量基準でいずれも約 80% であった。

得られた SWNT を走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察し、またラマン分光分析を行った。主加熱温度 900℃ のときの SEM 写真、TEM 写真及びラマンスペクトルをそれぞれ図 3、4、5 に示す。

【0015】

比較例 1～3

上記実施例 1 と同様図 2 に示すプロセスで、図 6 に示す従来型の反応炉を用いて SWNT を製造した。

ロータリーポンプで真空状態にした直径 24 mm のガラス管を炉で加熱する。加熱炉は長さ 30 cm である。触媒として固体のフェロセンを基板に入れて加熱

部分に入れ、加熱炉を800℃、900℃、1000℃に保った状態で、装置を真空にした上で、常温のエタノールの蒸気圧によって凡そ10 Torrで管内にエタノールを流した。エタノールは、反応炉内で分解してSWNTが生成した。生成されたSWNTは、孔径5 μ mのメンブレンフィルターで膜状にトラップした。

各反応温度におけるSWNTの収率は、フェロセン-エタノール中の鉄と全炭素の質量に対して質量基準でいずれも約30%であった。

得られたSWNTをSEMで観察し、ラマン分光分析を行った。加熱温度900℃のときのSEM写真及びラマンスペクトルをそれぞれ図7、8に示す。

本発明の製造方法によると、明らかに純度の高いSWNTを高収率で得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のSWNTの反応炉の概略を示す図である。

【図2】

本発明の製造装置の全体を示す図である。

【図3】

実施例2で製造したSWNTの走査型電子顕微鏡写真である。

【図4】

実施例2で製造したSWNTの透過型電子顕微鏡写真である。

【図5】

実施例1～3で製造したSWNTのラマン分光スペクトル図である。

【図6】

従来のSWNTの反応炉の概略を示す図である。

【図7】

比較例2で製造したSWNTの走査型電子顕微鏡写真である。

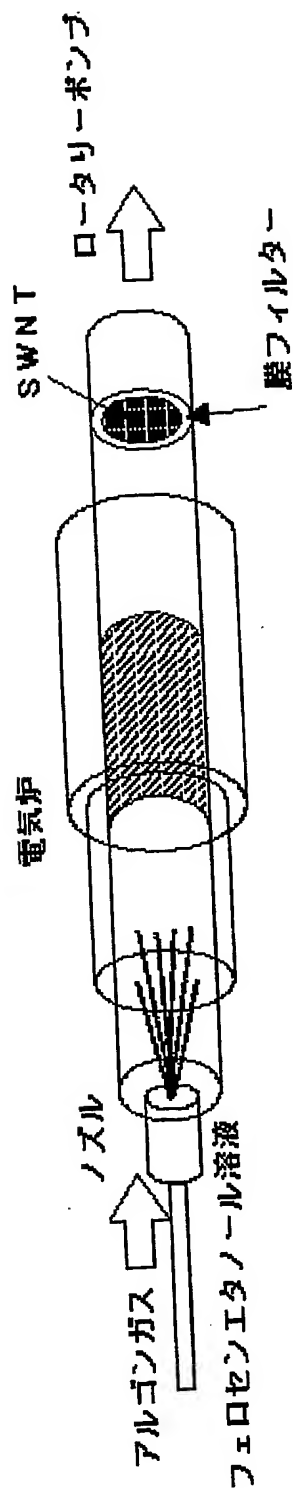
【図8】

比較例1～3で製造したSWNTのラマン分光スペクトル図である。

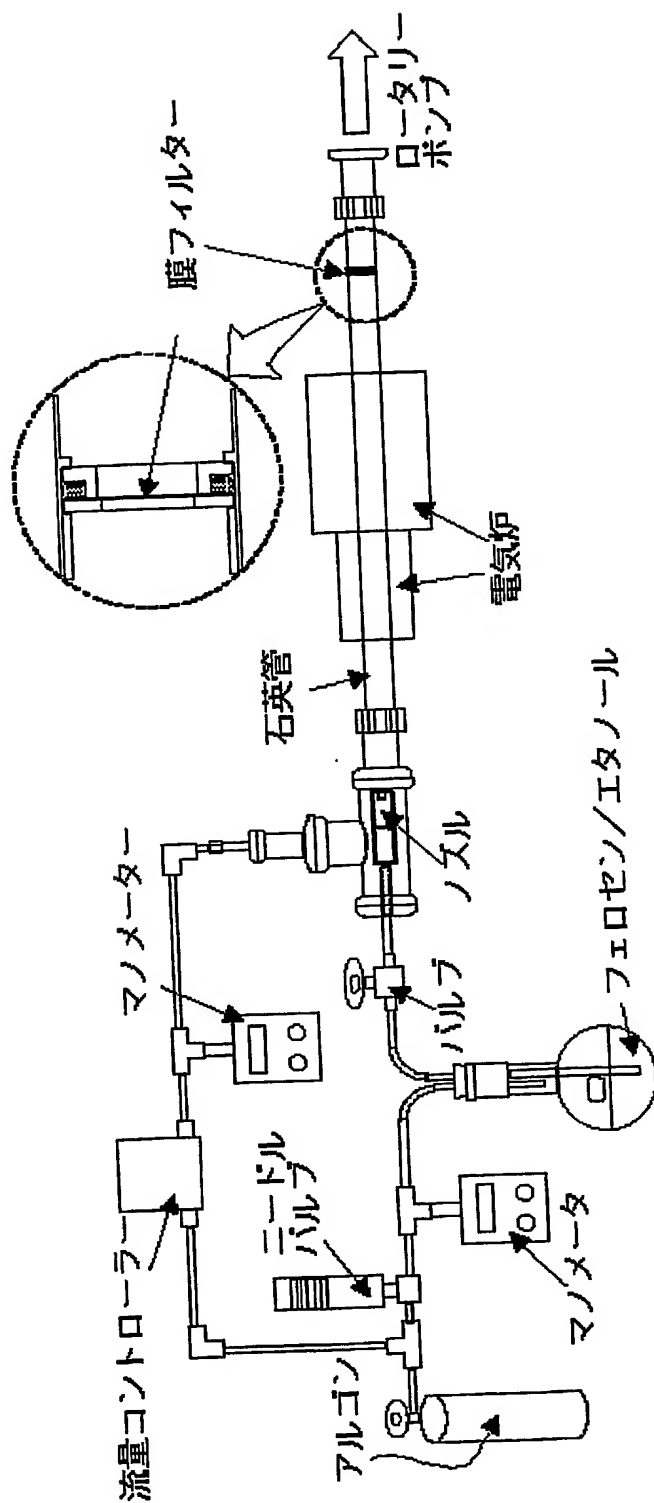
【書類名】

図面

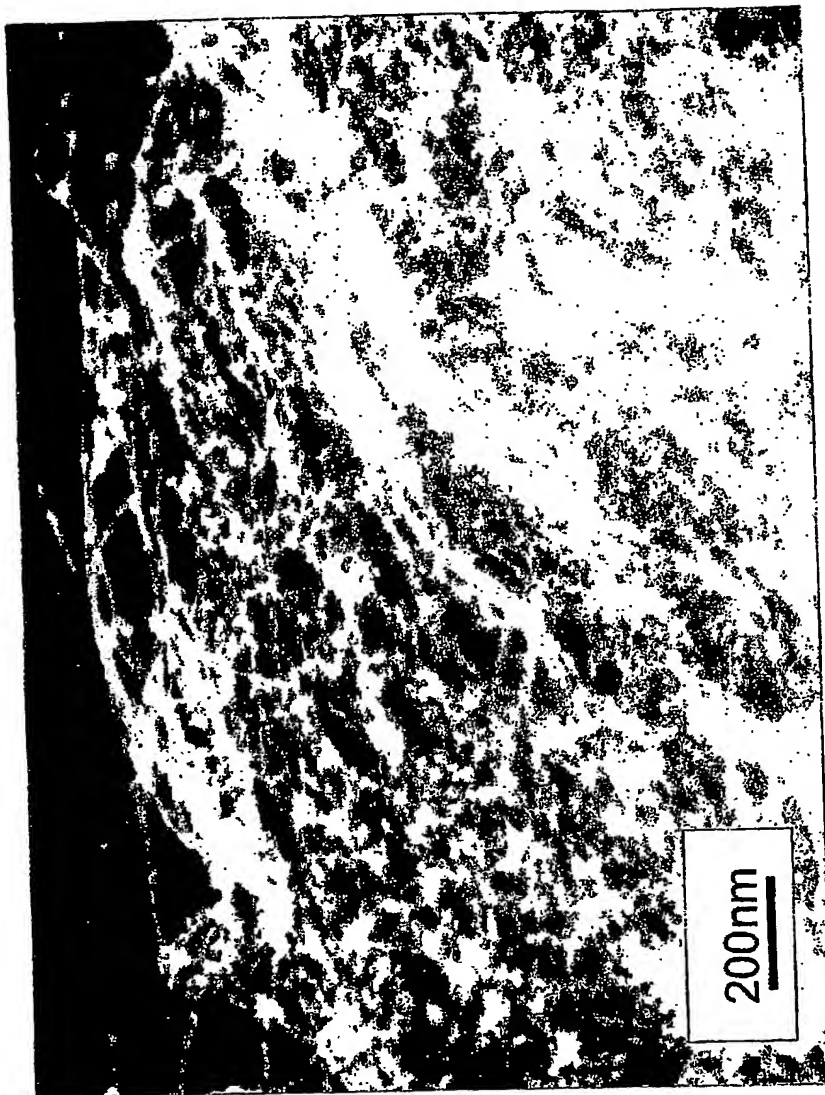
【図1】



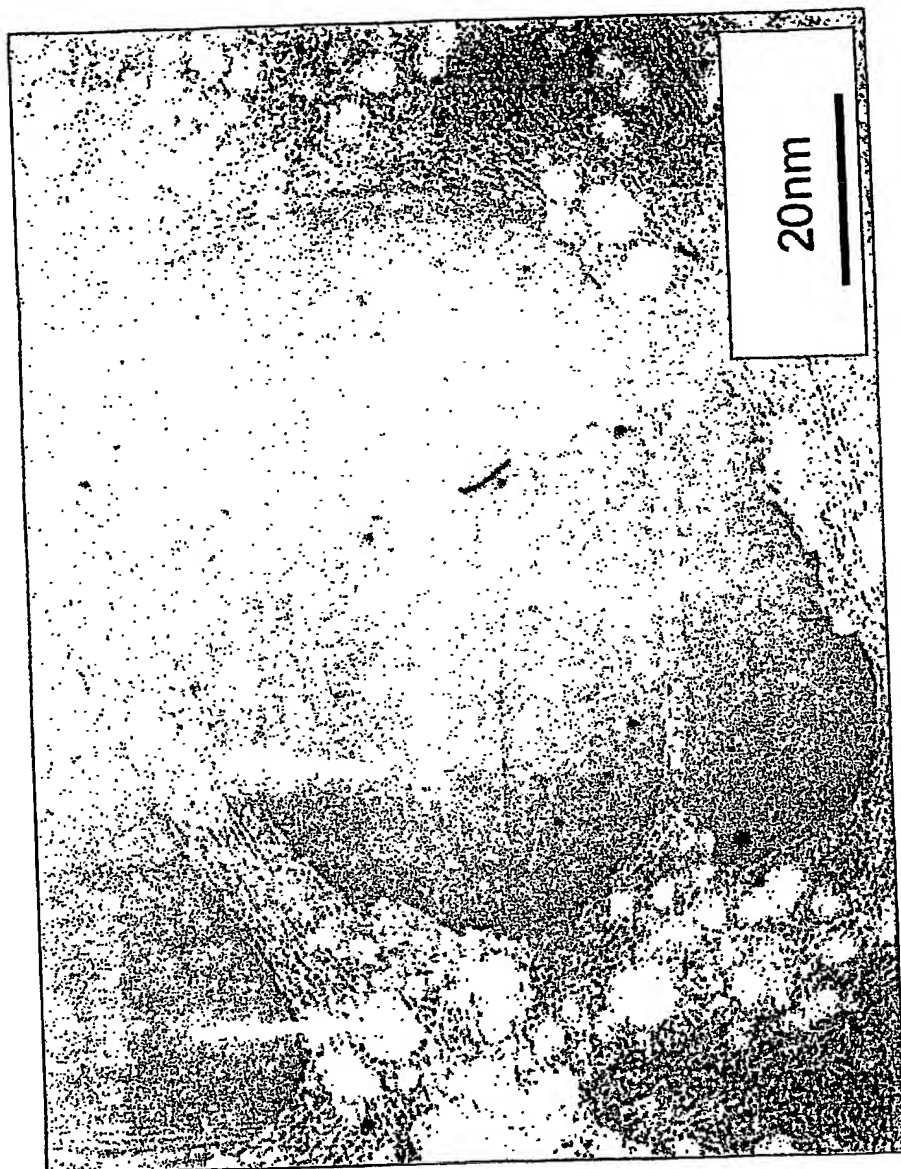
【図 2】



【図 3】

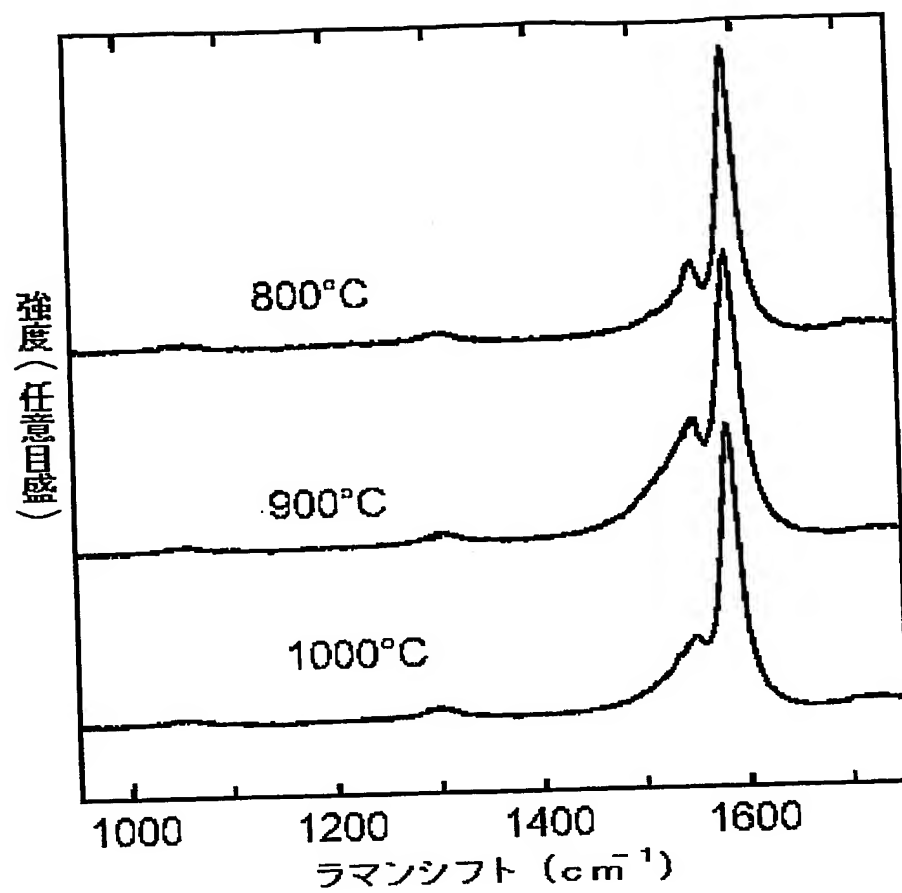


【図 4】

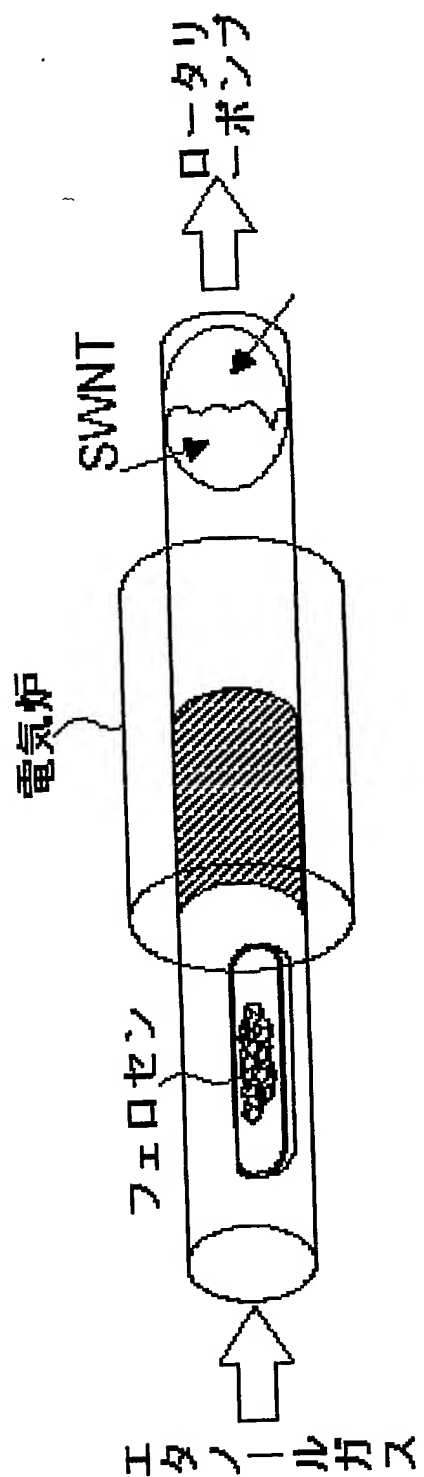


Best Available Copy

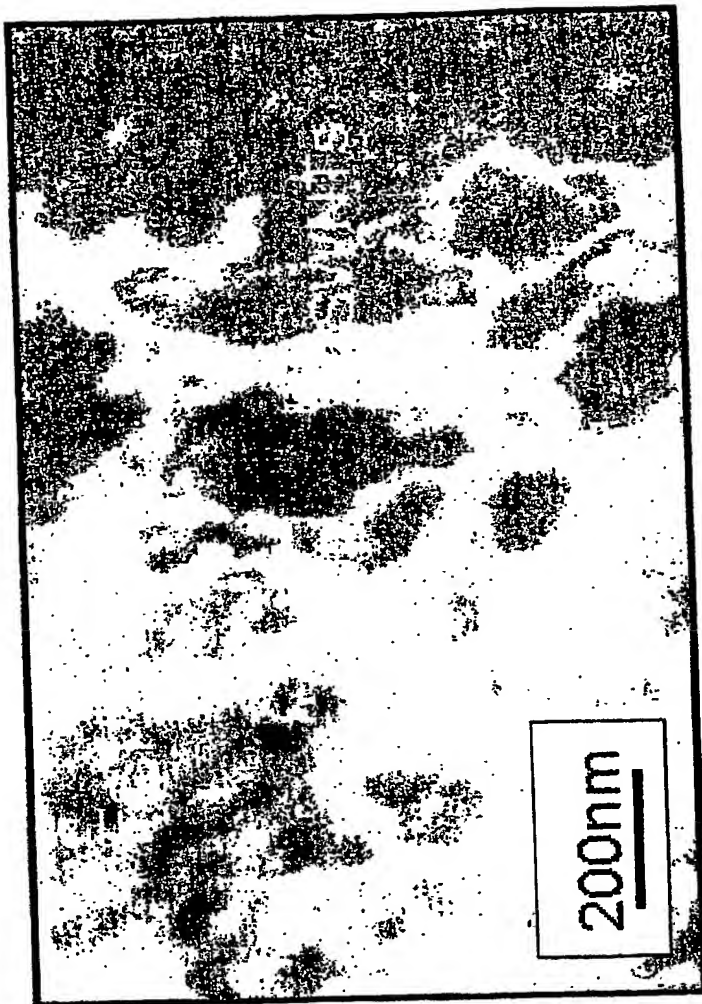
【図 5】



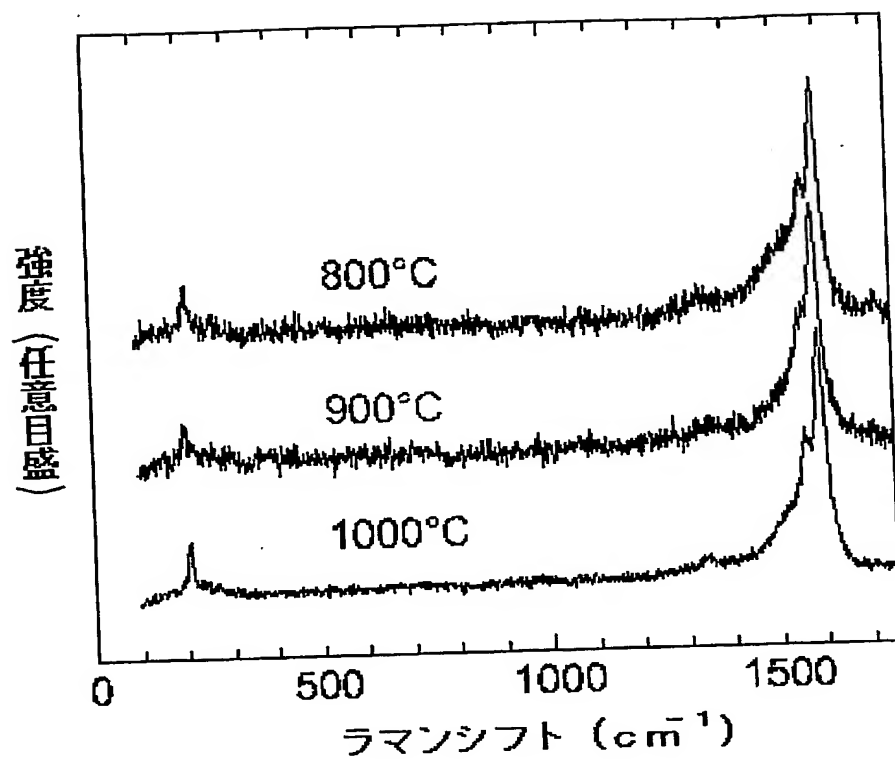
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 化学熱分解による気相合成法によって、高純度の単層カーボンナノチューブを高収率で製造する。

【解決手段】 真空または500 Torr以下の希ガス雰囲気で、50～600℃の反応炉内予備加熱炉に、有機金属化合物からなる触媒を有機溶媒に溶解した溶液を、不活性ガスにより加圧して細孔ノズルより噴射し、予備加熱され気化した有機溶媒と有機金属化合物混合ガスが、この予備加熱炉に隣接した、真空または500 Torr以下の希ガス雰囲気で550～1000℃に熱せられた主加熱炉内で熱分解され、主加熱炉の下流側に設けたアニーリングでグラフェンシートの成長を行う。有機金属化合物としてはメタロセン、鉄カルボニール、有機溶媒としてはアルコール類、エーテル類が使用できる。

【選択図】 図1

【書類名】 出願人名義変更届
【提出日】 平成15年10月27日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2002-382007
【承継人】
【識別番号】 302028432
【氏名又は名称】 株式会社カーボン・ナノテク・リサーチ・インスティテュート
【承継人代理人】
【識別番号】 100112335
【弁理士】
【氏名又は名称】 藤本 英介
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 077828
【納付金額】 4,200円
【提出物件の目録】
【包括委任状番号】 0206734

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-382007
受付番号	50301777858
書類名	出願人名義変更届
担当官	西村 明夫 2206
作成日	平成 15 年 12 月 19 日

<認定情報・付加情報>

【承継人】

【識別番号】	502205145
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町 1 丁目 2 番 1 号
【氏名又は名称】	株式会社カーボン・ナノテク・リサーチ・インス ティテュート

【承継人代理人】

【識別番号】	申請人 100112335
【住所又は居所】	東京都千代田区永田町二丁目 1 4 番 2 号 山王グ ランドビルディング 3 階 3 1 7 区 藤本特許法律事 務所
【氏名又は名称】	藤本 英介

特願 2 0 0 2 - 3 8 2 0 0 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 2 4 4 9 7 1 6]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 2 月 1 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋浜町 3 丁目 4 2 番 3 号

氏 名

株式会社アイ・エヌ・アール・アイ

特願 2002-382007

出願人履歴情報

識別番号

[503005870]

1. 変更年月日

2002年12月27日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都文京区本郷七丁目3番1号

氏名

丸山 茂夫

特願 2002-382007

出願人履歴情報

識別番号

[302028432]

1. 変更年月日 2003年 6月 9日
[変更理由] 識別番号の二重登録による抹消
[統合先識別番号] 502205145
住所 東京都千代田区大手町一丁目2番1号
氏名 株式会社カーボン・ナノテク・リサーチ・インスティテュート

特願 2002-382007

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[502205145]

1. 変更年月日 2003年 6月 9日
[変更理由] 識別番号の二重登録による統合

[統合元識別番号] 302028432

住 所 東京都千代田区大手町1丁目2番1号

氏 名 株式会社カーボン・ナノテク・リサーチ・インスティテュート